

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

研究計畫名稱: 金屬錯合物磁構造關連性與模擬生物化學反應性之

研究(Magnetostructural Correlations and Mimetic
Biochemical Reactivities of Metal Complexes (I))

計畫編號: NSC 87-2113-M-032-002

執行期限: 86 年 8 月 1 日至 87 年 7 月 31 日

主持人: 魏和祥 執行機構及單位: 淡江大學化學系

一、中文摘要

本計畫是分三年完成, 以下是今年份所完成研究成果之報告. I. 金屬錯合物之磁構造關連性方面: 完成 (1) NITPy 系列之氧化氮自由基 (nitroxide radicals) 之合成與其 Cu(II)X_2 , Co(II)X_2 , Cd(II)X_2 金屬錯合物之磁性與分子構造之研究. (2) $\text{Cu(II)L}_2[\text{Fe(CN)}_5(\text{NO})]\text{XH}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{en, bpy}$) 之磁性研究. (3) $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4(\text{NITPy})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Me}_3\text{C}, \text{PhCH}_2$, $\text{Py} = \text{pPy, oPy, mPy}$) 之磁性與 R 及 NITPy 自由基之改變構造之關連性. II. 金屬錯合物生化反應活性之研究完成: (1) M(salen's)Cl ($\text{M} = \text{Mn(III), Fe(III)}$), 在 NaOCl , PhIO , H_2O_2 氧化劑存在下, 進行 cis-PhCH=CHPh 之環氧化反應 (Epoxidation). (2) 多核錳(II)(hfac) (diazines) 錯合物之 catalase-like 活性研究. (3) 雙銅(II)錯合物之

catecholase-like 活性之研究.

關鍵詞: 氧化氮自由基、金屬錯合物、結晶構造、磁性、生化活性.

Abstract

This research project is a three years period, here the report of the finished works for the first year is presented. The report has divided into two major parts: I. Magneto-structural correlation of the metal complexes, finished (1) preparations, structure, and magnetic properties of NITPy and their Cu(II)X_2 , $\text{CoX}_2(\text{II})$ and $\text{CdX}_2(\text{II})$ complexes. (2) structure and antiferromagnetic properties of $\text{Cu(II)L}_2[\text{Fe(CN)}_5(\text{NO})]\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{en, bpy}$) are investigated. (3)

magneto-structural correlation of $\text{Cu}(\text{RCO}_2)_4(\text{NITPy})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Me}_3\text{C}, \text{PhCH}_2, \text{Py} = \text{pPy}, \text{oPy}, \text{mPy}$) has been achieved. Part II. Biochemical reactions of metal complexes: finished (1) the epoxidation of cis-stilbene by the oxidants of NaOCl , PhIO , and H_2O_2 with $\text{M}(\text{salen's})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mn(III)}, \text{Fe(III)}$) complexes, (2) the catalase-like activity ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) of polynuclear $\text{Mn(II)}(\text{hfac})(\text{diazines})$ complexes, and (3) magneto-structural correlations and catecholase-like activity of binuclear copper(II) complexes have been observed.

Key words: Nitroxide radicals, metal complexes, crystal structures, magnetic properties, biochemical reactivity.

計畫緣由與目的

金屬錯合物的分子設計, 具材料與生物活性功能, 是最近無機配位化學的發展趨勢。本研究計畫, 分成金屬錯合物磁性分子之設計與生化反應活性兩大部份進行: I. 錯合物之磁性與分子構造之關連性方面, 也分成三個子題: (1) NITPy 自由基及其 $\text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Cd(II)}$ 金屬錯合物。因為 NITPy 有機分子中有 NO 基(有不成對 π^* -電子)及吡啶的氮原子可以與順磁性金屬與反磁性金屬形成錯合物, 而呈現有趣的磁性行為, 成為設計分子磁性體的主流之一[1]。 (2) $\text{CuL}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 之磁性研究, 最近對普魯士藍類型 $\text{M}_a[\text{M}_b(\text{CN})_6]$ 因 $\text{M}_a = \text{M(II)}, \text{M}_b = \text{Fe, Cr, Mn etc.}$ 等有趣的磁性現象[2], 因金屬

與分子構造之改變磁性行為而異。因此本研究利用 CuL_2 之 L 不同如: en 或 bpy, 結晶構造改變而影響磁性行為。 (3) $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4(\text{NITPy})_2$ 系列, 主要因 $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ [3], 是雙核銅強反鐵磁交換體, 若在其 apical 位置與 NITPy 自由基分子結合, 則產生多樣性之磁作用, 從 RCO_2 之 R 之改變來看其磁構造的關連性。

在 II. 金屬錯合物之生化反應活性研究方面: (1) 以 $\text{M(III)}(\text{salen's})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Fe, Mn,}$) 進行 cis-stilbene 之環氧化反應(epoxidation)。在生物體中, 利用 Cytochrome-P450 進行各種氧化反應是重要的生化反應[4], 因而發展成對 olefins 的 epoxidation 及不對稱 epoxidation 之合成應用[5]。本研究主要利用改變 Schiff-base 的 salen 配位子之取代基改變, 試圖對 cis 與 trans-環氧產物選擇性之探討。

(2) 以多核錳(II)(hfac)(diazines)錯合物進行對 H_2O_2 分解成 O_2 與 H_2O 之 catalase 活性。錳金屬在生物體中的酵素作用相當重要[6]。本研究擬合成類似 catalase 活性中心, 據錳錯合物之配位子改變, 對 catalase 活性之影響探討。 (3) 雙核銅(II)錯合物之 catecholase-like 活性之研究, tyrosinase 或 catecholase 在生體內氧化合成各種 catechols 與 quinones 等[7]。本研究利用 Schiff-base(L) 配位子及負離子 X 效應; Cu_2LX_2 , 探討分子構造與磁性及對 catechol 之氧化成 quinone 之活性關連性。

結果與討論

I. 金屬錯合物之磁性與構造關連性:

(1) 在 NITPy 自由基與金屬錯合物

的磁性研究,發現, $\text{Cu}(\text{NIToPy})_2\text{Cl}_2$, 呈變溫鐵磁性作用,而 $\text{Cu}(\text{NIToPy})_2(\text{ClO}_4)_2$, 呈反鐵磁性作用,表示 NIToPy 之 NO 與 Cu 結合立體方位之不同,也即 π -電子與 $d_{x^2-y^2}$ 上電子交換機制不同.另, $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NIToPy})_2$, $\text{Co}(\text{NIToPy})_3(\text{ClO}_4)_2$ 皆呈現強反鐵磁作用.而 $\text{Cd}(\text{II})\text{Cl}_2$ 與 NIToPy 形成層狀高分子 $[(\text{CdCl}_2)_3(\text{NIToPy})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, 利用 Cl 架橋行 NIToPy 間之反鐵磁性交換. (2) $\text{Cu}(\text{en})_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 之分子構造呈 $-(\text{en})\text{Cu}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN}-\text{Cu}(\text{en})-$ 之鏈狀高分子,而呈現反鐵磁性作用,而 $\text{Cu}(\text{bpy})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 之分子構造,為複錯合物 $\text{Cu}(\text{bpy})_3^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, 而且是利用 $\text{Cu}(\text{bpy})_3^{2+}$ 分子間之鐵磁交換作用. (3) $\text{Cu}(\text{RCO}_2)_4(\text{NITPy})_2$ 中,發現 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 間之反鐵磁作用相當強,致 Cu 與 NITPy 之間的磁作用幾乎可忽略,但 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 磁作用大小(J)順序,依 R 取代基有 $\text{Me}_3\text{C}- > \text{CH}_3- > \text{PhCH}_2-$.

II. 過渡金屬錯合物的分子構造與磁性及模擬生物化學反應性: (1)

$\text{M}(\text{salen's})\text{Cl}$, ($\text{M} = \text{Mn}(\text{III}), \text{Fe}(\text{III})$) 錯合物之合成與生化活性,發現單核 $\text{Fe}(\text{III})$ 及 $\text{Mn}(\text{III})$ 之 Schiff-base 衍生配位子錯合物之磁性,金屬本身在 C_{4v} 配位場上,其 spin dipole-dipole interaction 的 zero-field splitting (D) 貢獻較重.但對 cis-stilbene 之 epoxidation 反應觸媒活性之探討,發現因 salen 配位基之化學修飾之改變,環氧化產物之 cis:trans 比,隨氧化劑: NaOCl , PhIO , H_2O_2 不同而改變. (2) 雙核

$\text{Mn}(\text{II})(\text{hfac})(\text{diazine})$ 錯合物,從結晶構造,發現 $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{pyrazine})(1)$ 是以 pyrazine 架橋之聚合物,呈現弱反鐵磁作用,而 $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{pyradazine})(2)$ 是以 pyradazine 當架橋形成雙核 $\text{Mn}(\text{II})$ 錯合物,也呈弱反鐵磁性作用. 而兩者錯合物,皆對 H_2O_2 之分解之 catalase-like 反應,皆呈現活性,而 2 的活性比 1 高. (3) 雙核銅(II)錯合物之磁性與 catecholase-like 活性與分子構造之關連性. 在 alkoxylamine(L_1) 與 salicylaldehyde 與 ethylamine 縮合物 Schiff-base 配位子(L_2)形成 $[\text{Cu}(L_1)_2X_2](1)$ ($X = \text{N}_3^-$, NO_2^- , NCS^- , NCO^-), 與 $[\text{Cu}(L_2)_2X_2](2)$ ($X = \text{N}_3^-$, NO_3^- , NCS^- , Cl^-) 兩系列. 結果發現(1)系列中,依 X 之改變,從 N_3^- , NCO^- 的鐵磁性之交換作用,到 NO_2^- 及 NCS^- 的反鐵磁性交換,同時發現 $2J$ 值與 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 鍵角成線性關係. 而在系列 2, 也發現 $X = \text{N}_3^-$ 時,易促成鐵磁性作用,而 NCS^- 容易形成分子間作用,而使 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 夾角變大. 而在 catecholate 形成 quinone 之反應活性,不管系列 1 或 2,反應活性是與 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 原子間距有關,當 $\text{Cu}-\text{Cu} \sim 2.9-3.0\text{\AA}$ 時活性最高,這結果與原生物體內之 catecholase 活性中心一致.

計畫成果自評

本計畫內容雖然較繁多,但也在同學的努力與國科會之支助,及貴儀中心協助之下,總算有些成果,而且也順利完成三年計畫之第一年研究工作.但並未盡理想,除有些雙錳雙鐵之有機酸

根架橋錯合物之合成,並不太成功,而且未能在理論計算方面來輔助實驗結果,是一點遺憾,也是未來兩年要加強的。

Bioinorganic Chemistry of Copper,
Chapman & Hall : New York, 1993.
b) Kitajima, N. *Adv. Inorg. Chem.*
1992, **35**, 1-77.

參考文獻

- [1] Caneschi, A.; Gateschi, D. and Rey, P. *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, **39**, 331.
- [2]. a) Dunbar, K.R. and Heintz, R.A. *Enzymes*, VCH: New York, 1992.
- [7] a) Carlin, K.D. and Tyeklar, Z.
b) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A. and Hashimoto, K. *Science*, 1996, **271**, 49.
- [3] a) Mehrotra, C. and Bohra, R.C. *Metal Carboxylates*, Academic Press, New York, 1983. b) Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **42**, 259. c) Kato, M. and Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **92**, 45.
- [4] a) Cowwan, J.A. *Inorganic Biochemistry*, VCH: New York, 1993. b) Lippard, S. J. and Berg, J.M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, Univ. Science Book, 1994. c) Sono, et al. *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2841-87.
- [5] a) Groves, J.T.; Neomo, T.E. and Myer, R.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1032. b) Jacobsen, E.N.; Zhang, W. and Guler, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6703. c) Katzuki, T. *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 189.
- [6] Pecorato, V. ed. *Manganese Redox Enzymes*, VCH: New York, 1992.
- [7] a) Karlin, K.D. and Tyeklar, Z.